

Practitioner's Docket No.: 791_052

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of: Kenshin Kitoh

Filed: Concurrently Herewith

For: LITHIUM SECONDARY BATTERY

Box Patent Application
Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

"EXPRESS MAIL" mailing label number EL260241790US.

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 addressed to the Box Patent Application, Assistant Commissioner for Patents, Washington D.C. 20231 on June 1, 1999.

Elizabeth A. VanAntwerp
Elizabeth A. VanAntwerp

CLAIM FOR PRIORITY

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 USC 119 is hereby claimed:

Japanese Application 10-153256 filed June 2, 1998.

In support of this claim, a certified copy of the Japanese Application is enclosed herewith.

Respectfully submitted,

June 1, 1999

Date

Stephen P. Burr
Stephen P. Burr
Reg. No. 32,970

SPB/eav

WALL MARJAMA BILINSKI & BURR
101 South Salina Street, Suite 400
Syracuse, NY 13202
Telephone: (315) 425-9000
Facsimile: (315) 425-9114

Customer No.: 020874

#2
8-16-ccw
PATENT

1c525 U.S. PTO
09/323628



【書類名】 特許願

【整理番号】 WP02573

【提出日】 平成10年 6月 2日

【あて先】 特許庁長官 荒井 寿光 殿

【国際特許分類】 H01M 10/36
H01M 10/02

【発明の名称】 リチウム二次電池

【請求項の数】 13

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式
会社内

【氏名】 鬼頭 賢信

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009689

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極板と負極板とがセパレータを介して直接に接触しないように捲回もしくは積層されてなる内部電極体および有機電解液を用いたリチウム二次電池であって、

当該リチウム二次電池に少なくとも100Aの電流が流れた場合に、当該正負各電極板に接続される少なくとも複数の集電用のタブのそれぞれが溶断することのないように、当該タブの総断面積を当該タブに使用される材質に応じて一定面積以上としたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 当該タブの材質と総断面積との関係が、アルミニウムでは 0.09 cm^2 以上、銅では 0.005 cm^2 以上、ニッケルでは 0.004 cm^2 以上であり、より好ましくは、アルミニウムでは 0.014 cm^2 以上、銅では 0.008 cm^2 以上、ニッケルでは 0.008 cm^2 以上であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 当該タブの厚みが、当該タブが溶接される電極板における電極活物質層の厚みの2倍以下であり、より好ましくは当該電極活物質層の厚み以下であることを特徴とする請求項1または2記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 電池1本当たりの当該タブの抵抗値の合計が $1\text{ m}\Omega$ 以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 正極板と負極板とがセパレータを介して直接に接触しないように捲回もしくは積層されてなる内部電極体および有機電解液を用いたリチウム二次電池であって、

当該正負各電極板に接続される少なくとも複数の集電用のタブが、電流ヒューズとして機能することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項6】 電池1本当たりの内部抵抗を $R\text{ (m}\Omega)$ としたとき、当該タブの材質と当該タブの総断面積との関係が、アルミニウムでは $0.36/R\text{ (cm}^2)$ 以下、銅では $0.18/R\text{ (cm}^2)$ 以下、ニッケルでは $0.14/R\text{ (cm}^2)$ 以下であり、より好ましくは、アルミニウムでは $0.18/R\text{ (cm}^2)$ 以下

、銅では $0.09/R \text{ (cm}^2\text{)}$ 以下、ニッケルでは $0.07/R \text{ (cm}^2\text{)}$ 以下であることを特徴とする請求項5記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 当該タブにくびれ部が設けられていることを特徴とする請求項6記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 電池1本当たりの内部抵抗が $10 \text{ m}\Omega$ 以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項9】 電池1本当たりの内部抵抗を $R \text{ (m}\Omega\text{)}$ としたとき、当該タブの材質と総断面積との関係が、アルミニウムでは 0.008 cm^2 以上 $0.36/R \text{ cm}^2$ 以下、銅では 0.005 cm^2 以上 $0.18/R \text{ cm}^2$ 以下、ニッケルでは 0.004 cm^2 以上 $0.14/R \text{ cm}^2$ 以下、より好ましくは、アルミニウムでは 0.014 cm^2 以上 $0.18/R \text{ cm}^2$ 以下、銅では 0.008 cm^2 以上 $0.09/R \text{ cm}^2$ 以下、ニッケルでは 0.008 cm^2 以上 $0.07/R \text{ cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項10】 当該タブのそれぞれの抵抗値のばらつきが、平均値の $\pm 20\%$ 以内にあることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項11】 当該タブの当該電極板と接続されない側の端部が、圧着もしくは溶接もしくはハトメにより接続されていることを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項12】 電池容量が 5 Ah 以上であることを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項13】 電気自動車用もしくはハイブリッド電気自動車用として用いられることを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、サイクル充放電特性に優れ、かつ、外部短絡等により過電流が発生した場合にも、電池が爆発、発火することのないよう

に電流遮断が行われて安全性が確保される、特に電気自動車等のモータ駆動用として好適に用いられるリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、環境保護運動の高まりを背景として、二酸化炭素その他有害物質を含む排気ガスの排出規制が切に望まれる中、自動車業界ではガソリン車等の化石燃料を使用する自動車に替えて、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）の導入を促進する動きが活発になっている。このEV、HEV実用化の鍵を握るモータ駆動用電池としてのリチウム二次電池には、電池容量が大きいことのみならず、自動車の加速性能や登坂性能に大きな影響を及ぼす電池出力もまた大きいことが求められているが、一方で、高エネルギー密度を有するために、安全性の確保の点から厳しい安全基準が定められている。

【0003】 一般的に、リチウム二次電池の内部電極体は、正極板と負極板とを多孔性ポリマーフィルムからなるセパレータを介して正極板と負極板とが直接に接触しないように捲回または積層して構成されている。たとえば、図1に示すように、捲回型の内部電極体1は、正極板2と負極板3とをセパレータ4を介して捲回して作製され、正負各電極板2・3（以下、「電極板2・3」という。）のそれぞれにタブ5が配設される。そして、各タブ5の、電極板2・3と接続された反対側の端部は、外部端子（図示せず）もしくは外部端子に導通する電流取出端子（図示せず）に取り付けられる。すなわち、タブ5は、電極板2・3からの集電を行うとともに、外部端子等と導通するリード線（電流路）としての役割を担っている。

【0004】 ここで、図2に、内部電極体1を展開したときの電極板2・3の平面図を示す。電極板2・3は、正極板2についてはアルミニウム等、負極板3については銅等の金属箔15を集電体とし、それぞれの金属箔15には、電極活物質を塗布することにより電極活物質層16が形成されている。

【0005】 タブ5は、このような金属箔15の一辺に配設されるが、内部電極体1を作製した際に、電極板2・3のタブ5が取り付けられた部分が外周側へ膨らむことのないように、薄帯状のものをを用いることが好ましい。また、1つのタブ5が電極板2・3における一定面積からの集電を行うように、ほぼ等間隔に

配設されることが好ましい。なお、一般的に、タブ5の材質としては、タブ5が取り付けられる金属箔15の材質と同じものが用いられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、EVもしくはHEVにあっては、モータ駆動のために一定電圧が必要とされるため、単電池の電圧が高々4V程度のリチウム二次電池では、複数の単電池を直列に接続して用いる必要があるが、ここで所望の加速性能や登坂性能を得るためには、100A以上の大電流の放電が必要とされる場合がある。たとえば、200V、100Aが必要と仮定し、その放電時の平均端子電圧を3.6Vとすると、56本の単電池を直列接続する必要があり、このとき各単電池に100Aの電流が流れることとなる。

【0007】 このような大電流が流れた場合にも、出力ロスをなるべく小さく抑えつつ、電池が正常に作動することができるよう、電池の内部構造を設計しなければならない。そこで、前述した内部電極体1と外部端子までの電流路に着目すると、電極板2・3および電極板2・3を構成する金属箔15、あるいはタブ5、外部端子等といった部材そのものの抵抗が小さいことが好ましいと考えられる。

【0008】 しかしながら、電池容量の確保および電極板の機械的強度の確保の点から、電極板2・3を構成する電極活物質層16の量や金属箔15の大きさの設定についての自由度はほとんどなく、一方、電流取出端子13についても、通常は、電池形状やエネルギー密度、最大放電電流の大きさを考慮して、設定可能な範囲で、所定の抵抗値以下となる軽量の低抵抗部材が用いられる。

【0009】 これに対し、タブ5は、その形状が内部電極体1を収容する電池ケースと内部電極体1との隙間に納まる限りにおいて、自由に形状を設定することができる点で抵抗値の設定に許容幅がある。タブ5には金属部材が用いられることから、その抵抗値は一般的には小さなものではあるが、リチウム二次電池の全内部抵抗に占めるタブの抵抗値の割合は必ずしも小さなものではなく、無視することはできない。

【0010】 前述した複数の箔帯状のをタブ5を用いることを前提とすれば、タブ5の断面積を大きく採って抵抗値を小さくすることは、内部抵抗の低減と出

力ロスの低減に効果がある反面、タブ5の全重量が大きくなることで、電池のエネルギー密度が低下する事態を招くこととなる。

【0011】 これとは反対に、タブ5の断面積を小さくすると、タブ5の全重量が軽くなって電池のエネルギー密度が大きくなる反面、タブ5の抵抗値が大きくなり、内部抵抗の増大による出力ロスの増大、あるいは電流による発熱によりタブ5が溶断し、電池として機能しなくなるといった問題が生ずる。したがって、このような問題を回避し、出力ロスの低減とエネルギー密度の向上を両立させる観点から、タブ5には一定値以上の断面積が必要とされる。

【0012】 一方、上述した問題に対して、リチウム二次電池は高エネルギー密度を有することから外部短絡等により一度に大電流が放電された場合には爆発や発火の事故が生ずる可能性が危惧されており、このような事態を事前に回避すべく、電池工業会発行のリチウム二次電池安全評価基準ガイドライン（以下、「SBAガイドライン」という。）には、リチウム二次電池は外部短絡試験により破裂、発火のないものであるべきことが規定されている。このような規格を満足すべく、リチウム二次電池には、PTC素子による限流機構や、安全弁による電池の内部圧力解放機構、圧力接点等の種々の安全装置が組み込まれ、また、提案されている。

【0013】 ここで電流ヒューズは、種々の電気器具に用いられているものであるが、その大きさや形状には制限があることから、リチウム二次電池の内部に配設する電流遮断機構としてはこれまで用いられていない。しかしながら、タブ5を電流ヒューズとして機能させることができれば、既存の安全装置に代えて、あるいは併設することで、安全性の向上が図られると考えられる。

【0014】 このようにタブ5を電流ヒューズとして使用する場合には、所定の大きさの過電流に対してタブ5が溶断するように電流遮断値を決定しなければならないが、前述の通り、当然にタブ5には構造的な形状の制限がある。すなわち、タブ5を電流ヒューズとして用いるためには、タブ5の断面積は所定値以下としなければならないが、同時に、過電流の大きさは単電池の内部抵抗の大きさによっても異なってくることを考えれば、単電池の内部抵抗の大きさに応じてタブ5の断面積を設定することが必要とされる。

【0015】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上述した従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その第1の目的は、出力ロスの低減とエネルギー密度の向上を実現したリチウム二次電池を提供することであり、第2の目的は、タブを電流ヒューズとして組み込み、従来の安全機構に代えて、もしくは併設することにより安全性の確保と向上を図ったリチウム二次電池を提供することにある、さらに、第3の目的として、これらの特徴、すなわち、出力ロスの低減とエネルギー密度の向上、タブに電流ヒューズ機能を持たせた安全性の確保を同時に実現するリチウム二次電池を提供することにある。

【0016】 すなわち、本発明によれば、正極板と負極板とがセパレータを介して直接に接触しないように捲回もしくは積層されてなる内部電極体および有機電解液を用いたリチウム二次電池であって、当該リチウム二次電池に少なくとも100Aの電流が流れた場合に、当該正負各電極板に接続される少なくとも複数の集電用のタブのそれぞれが溶断することのないように、当該タブの総断面積を、当該タブに使用される材質に応じて一定面積以上としたことを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0017】 このような本発明のリチウム二次電池においては、タブの材質と総断面積との関係が、アルミニウムでは 0.009 cm^2 以上、銅では 0.005 cm^2 以上、ニッケルでは 0.004 cm^2 以上であることが好ましいが、より好ましい条件は、アルミニウムでは 0.014 cm^2 以上、銅では 0.008 cm^2 以上、ニッケルでは 0.008 cm^2 以上である。そして、タブの厚みはタブが溶接される電極板における電極活物質層の厚みの2倍以下、より好ましくは電極活物質層の厚み以下であること、すなわち、タブを電極板に取り付けて捲回若しくは積層したときに、タブの取り付けられた部分が膨らむことがない範囲内とすることが好ましい。なお、内部抵抗の低減の観点から、電池1本当たりのタブの抵抗値の合計は $1\text{ m}\Omega$ 以下とすることが好ましい。

【0018】 また、本発明によれば、正極板と負極板とがセパレータを介して直接に接触しないように捲回もしくは積層されてなる内部電極体および有機電解液を用いたリチウム二次電池であって、当該正負各電極板に接続される少なくと

も複数の集電用のタブが、電流ヒューズとして機能することを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0019】 このようなリチウム二次電池あつては、電池1本当たりの内部抵抗を R ($m\Omega$) としたときのタブの材質と総断面積との関係が、アルミニウムでは $0.36/R$ (cm^2) 以下、銅では $0.18/R$ (cm^2) 以下、ニッケルでは $0.14/R$ (cm^2) 以下であることが好ましく、さらに、アルミニウムでは $0.18/R$ (cm^2) 以下、銅では $0.09/R$ (cm^2) 以下、ニッケルでは $0.07/R$ (cm^2) 以下であることがより好ましい。また、タブにくびれ部が設けられていると、タブが電流ヒューズとして機能しやすく、好ましい。

【0020】 上述した本発明のリチウム二次電池における内部抵抗は、電池1本当たり $10m\Omega$ 以下であることが好ましい。また、タブの材質と総断面積との関係を、アルミニウムでは $0.008cm^2$ 以上 $0.36/Rcm^2$ 以下、銅では $0.005cm^2$ 以上 $0.18/Rcm^2$ 以下、ニッケルでは $0.004cm^2$ 以上 $0.14/Rcm^2$ 以下とすること、さらに好ましくは、アルミニウムでは $0.014cm^2$ 以上 $0.18/Rcm^2$ 以下、銅では $0.008cm^2$ 以上 $0.09/Rcm^2$ 以下、ニッケルでは $0.008cm^2$ 以上 $0.07/Rcm^2$ 以下とすることで、上述した2種類のリチウム二次電池の双方の特徴を有する電池を得ることができる。

【0021】 なお、タブのそれぞれの抵抗値のばらつきが平均値の $\pm 20\%$ 以内にあると、タブに係る電流の大きさの差が小さいために、一つのタブに優先的に大きな電流が流れることなく、1つのタブが溶断することによって他のタブに流れる電流が大きくなり、これによりタブの溶断が連鎖的に発生することを抑制することができる。このようなタブの抵抗値のばらつきを小さくするためには、それぞれのタブの形状にばらつきがないことが好ましいことは言うまでもないが、さらに、タブの電極板と接続されない側の端部が、圧着もしくは溶接もしくはハトメにより接続されていると、各タブの電池としたときの抵抗のばらつき低減することができ、好ましい。

【0022】 上述した本発明のリチウム二次電池の特徴は、電池容量が $5Ah$ 以上のリチウム二次電池に好適に採用され、また、本発明のリチウム二次電池は

、電気自動車（EV）用もしくはハイブリッド電気自動車（HEV）用として好適に用いられる。

【0023】

【発明の実施の形態】 本発明におけるリチウム二次電池（以下、「電池」という。）の内部電極体は、正極板と負極板とが多孔性ポリマーフィルムからなるセパレータを介して直接に接触しないように捲回または積層して構成される。具体的には、捲回型の内部電極体1は、先に図1に示したように、正極板2と負極板3とをセパレータ4を介して捲回して形成され、電極板2・3のそれぞれにタブ5が設けられる。なお、このタブ5の電極板2・3への取付は、電極板2・3をセパレータ4とともに捲回する時点で、超音波溶接等の手段により行うことができる。

【0024】 一方、積層型の内部電極体7は、図3に示すように、正極板8と負極板9とをセパレータ10を介しながら交互に積層し、正負各電極板8・9（以下、「電極板8・9」という。）のそれぞれにタブ6が接続される。このような内部電極体1・7は、基本的に、対向する正極板2・8および負極板3・9からなる複数の要素電池が並列に接続された構造である。

【0025】 正極板2・8および負極板3・9は、ともに集電体としての金属箔にそれぞれの電極活物質を塗布して電極活物質層を形成することにより作製される。ここで、正極板2・8用の集電体としてはアルミニウム箔が、負極板3・9用の集電体としては銅箔がそれぞれ好適に用いられるが、正極板2・8用集電体としてはチタン箔、負極板3・9用の集電体としてはニッケル箔を用いることもできる。

【0026】 上記いずれの構造を有する電池であっても、一般的に、正極活物質としては、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）やニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）あるいはマンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 ）等のリチウム遷移金属複合酸化物が用いられる。なお、これら正極活物質の導電性を向上させるために、アセチレンブラックやグラファイト粉末等のカーボン粉末を電極活物質に混合することが好ましい。一方、負極活物質としては、ソフトカーボンやハードカーボンといったアモルファス系炭素質材料や人造黒鉛、天然黒鉛等の炭素質粉末が

用いられる。これらの電極活物質はスラリー化され、集電体へ塗布、固着されて電極板2・3・8・9が作製される。

【0027】 セパレータ4・10としては、マイクロポアを有するリチウムイオン透過性のポリエチレンフィルムを、多孔性のリチウムイオン透過性のポリプロピレンフィルムで挟んだ三層構造としたものが好適に用いられる。これは、内部電極体1・7の温度が上昇した場合に、ポリエチレンフィルムが約130℃で軟化してマイクロポアが潰れてリチウムイオンの移動、すなわち電池反応を抑制する安全機構を兼ねたものである。そして、このポリエチレンフィルムを、より軟化温度の高いポリプロピレンフィルムで挟持することによって、セパレータ4・10と電極板(2・3)・(8・9)との接触・溶着を防止することができる。

【0028】 以下、捲回型の内部電極体1を用いた場合を例として本発明を説明する。図4は、電池構造の一実施形態を示す断面図である。内部電極体1は電池ケース11に挿入され、正極板2のタブ5は正極蓋12に取り付けられたリベット13に、負極板3のタブ5は負極蓋14に取り付けられたリベット13にそれぞれ圧着されて接続されている。

【0029】 電池ケース11内には、電解液が注入されており、電解液としては、エチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)といった炭酸エステル系のもの、プロピレンカーボネート(PC)やγ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の有機溶媒の単独溶媒もしくは混合溶媒に、電解質としての LiPF_6 や LiBF_4 等のリチウム錯体フッ素化合物、あるいは LiClO_4 といったリチウムハロゲン化合物等を1種類もしくは2種類以上を溶解した非水系の有機電解液が好適に用いられる。このような電解液は、電池ケースの一端の密封した後、開口した他端から注入し、その後、開口している端部を閉塞することで注入することができる。

【0030】 なお、電池ケース11としては、一般的に金属材料が使用されることから、電池ケース11の内壁には、内部電極体1と電池ケース11との絶縁を確保するために、絶縁シート17が配設されていることが好ましい。但し、こ

の絶縁シート 17 の機能を、セパレータ 4 で代替することもできる。

【0031】 また、図 4 の電池においては、正極蓋 12、負極蓋 14 に金属材料を用いる場合には、電池ケース 11 とこれら正極蓋 12 および負極蓋 14 とを絶縁する必要がある、かつ、電池の密閉を完全なものとするため、封止材 20 が用いられている。さらに、正極蓋 12 および負極蓋 13 の外側にはそれぞれ外部端子 18 が設けられると共に V 溝 19 が形成されており、V 溝 19 は電池の内部圧力が上昇した場合に安全弁（圧力解放弁）として機能する。

【0032】 このような電池の通常の使用電流範囲において、タブ 5 は溶断することなく電流路としての機能を果たさなければならない。EV、HEV 用電池では、100A といった大きな電流が通常に必要な電流として流れる場合が稀ではない。したがって、このような大電流が流れた場合にも、電極板 2・3 に接続される少なくとも複数の集電用のタブ 5 のそれぞれが溶断することのないように、本発明においては、タブ 5 の総断面積はタブ 5 に使用される材質に応じて一定面積以上とされる。材質によって所定の面積が異なるのは、材質によって融点および抵抗率が異なることによる。

【0033】 具体的には、1 本の電池において、タブ 5 の材質と総断面積との関係は、後述する実施例において詳説されるように、アルミニウムでは 0.009 cm^2 以上、銅では 0.005 cm^2 以上、ニッケルでは 0.004 cm^2 以上であることが好ましい。このような断面積が確保されていれば、内部電極体の抵抗値に関係なく、100A の電流が流れたときにも、タブ 5 が溶断して電池が機能しなくなることを回避することができる。

【0034】 一方、電流値が大きい場合には、電池の内部抵抗（以下、「内部抵抗」という。）に依存する電圧降下が大きくなるが、このような場合に閉回路電圧が 3V を下回っては実用上、問題となる場合が多い。そこで、内部抵抗は大きくとも $10 \text{ m}\Omega$ 以下に抑えることが必要であり、このためにはタブ 5 全体の抵抗値を電池 1 本当たり $1 \text{ m}\Omega$ 以下とすることが好ましい。このような観点から、タブ 5 の総断面積は、さらに、アルミニウムでは 0.014 cm^2 以上、銅では 0.008 cm^2 以上、ニッケルでは 0.008 cm^2 以上とすることが好ましい。

【0035】 また、タブ5の厚みは、タブ5が溶接される電極板2・3における電極活物質層16の厚みの2倍以下、より好ましくは電極活物質層16の厚み以下であることが好ましい。ここで、電極活物質層16の厚みとは、図2を参照すれば、金属箔15の片面に形成された1層の電極活物質層16の厚さ、すなわち、片面塗工厚みを指す。

【0036】 図5(a)、(b)は、図4における電極板2・3へのタブ5の正極側での取付部分の一実施形態を示す拡大図である。但し、負極側についても同様に考えることができることはいうまでもない。図5(a)に示すように、タブ5の厚みがタブ5が取り付けられる正極板2における電極活物質層16の2倍以下の厚みであれば、電極活物質層16が形成されていない端部空間を利用して金属箔15およびセパレータ4がしなることによって、タブ5が負極板2と接触する危険性が小さくなる。また、タブ5の取り付けられた部分が外周へ向けて膨らんで内部電極体1の外径が部分的に広がるような状態を回避することができるので、電池ケース11への内部電極体の収容に支障が生じにくい。さらに、図5(b)に示されるように、タブ5の厚みが電極活物質層16の厚み以下である場合には、前述した対極との短絡あるいはタブ5の取付部分に膨らみが生ずることがなく、より好ましい。

【0037】 なお、タブ5の長さが一定の場合にタブ5の総断面積が大きくなると、タブ5の電池に占める重量割合が増加するため、エネルギー密度の点からは不利となる。従って、タブ5の断面積は、上述した所定電流値に対して溶断しない範囲で、しかも、タブ5の厚みおよび重量を考慮して決定されることが好ましい。

【0038】 さて、図4に示した電池においては、短絡電流等の過電流に対する安全機構として正負各極蓋12・14にV溝19による安全弁が設けられているのみであるが、その他に、リベット13と外部端子18との間にPTC素子を設ける、あるいは圧力接点を設けるといった安全機構を併設することができることはいうまでもない。しかし、これらの安全機構が作動する時点では、既に大電流が流れた後である。そこで、大電流の発生とほぼ同時に電流を瞬時に遮断する機構として、電池外部の回路において、電流ヒューズを配設することが考えられ

る。

【0039】 しかしながら、SBAガイドラインにおいて、リチウム二次電池は外部短絡試験により破裂、発火のないものであるべき旨規定されている。そこで、電流ヒューズを電池内に組み込む、つまり、電流の発生源である内部電極体に異常が生じた場合に、内部電極体に接続されているタブ5を電流ヒューズとして兼用することができれば、安全性の向上が図られると考えられる。

【0040】 このような考え方にに基づき、本発明においては電極板2・3に接続される少なくとも複数の集電用のタブ5を、電流ヒューズとして機能させるが、この場合に、内部抵抗が電流ヒューズを溶断する電流値に大きな影響を及ぼす。つまり、内部短絡や外部短絡が起こっても内部抵抗が大きい場合には短絡電流は大きくならず、一方、内部抵抗が小さい場合には、より大きな過電流が流れる。したがって、電流ヒューズの溶断電流値は、内部抵抗に呼応して設定することが好ましい。ここで、タブ5は同一形状であっても材質が異なれば異なる融点、抵抗値を示すこととなるので、この電流遮断値はタブ5の材質に応じて設定されることが好ましく、タブ5の総断面積により定めることができる。

【0041】 すなわち、本発明においては、電流ヒューズは電池1本当たりの内部抵抗を R ($m\Omega$) としたとき、後述する実施例において詳説される通り、タブ5の材質と総断面積との関係を、アルミニウムでは $0.36/R$ (cm^2) 以下、銅では $0.18/R$ (cm^2) 以下、ニッケルでは $0.14/R$ (cm^2) 以下とすることが好ましい。また、外部短絡抵抗が、内部抵抗の1倍程度でもタブ5が電流ヒューズとして機能させるためには、アルミニウムでは $0.18/R$ (cm^2) 以下、銅では $0.09/R$ (cm^2) 以下、ニッケルでは $0.07/R$ (cm^2) 以下とすることが好ましい。タブ5の抵抗値のこのような範囲に設定することにより、安全弁を作動させることなく、つまり、電池内部から電解液等の気化ガスを放出させることなく、電流を遮断することができる。

【0042】 なお、図6に示すように、タブ5にくびれ部21が設けられていると、タブ5が電流ヒューズとして機能しやすくなり、好ましい。この場合、タブ5の総断面積とは、くびれ部21の最も断面積が小さくなる部分の総断面積を指す。

【0043】 タブ5に電流ヒューズとしての機能を持たせたこのような電池にあっても、内部抵抗は、電池1本当たり $10\text{ m}\Omega$ 以下であることが好ましい。これは、通常使用時の電圧降下をできるだけ小さくし、出力ロスを小さくすることが好ましい実用面からの要請による。

【0044】 上述した本発明による2種類の電池の特徴、すなわち、電池の通常使用条件における大電流によるタブ5の溶断がなく、一方、短絡電流等の過電流が流れた場合には、タブ5が電流ヒューズとして溶断する機能を有する電池を得るためには、タブ5の材質と総断面積との関係を、アルミニウムでは 0.008 cm^2 以上 $0.36/R\text{ cm}^2$ 以下、銅では 0.005 cm^2 以上 $0.18/R\text{ cm}^2$ 以下、ニッケルでは 0.004 cm^2 以上 $0.14/R\text{ cm}^2$ 以下とすればよく、さらに好ましくは、アルミニウムでは 0.014 cm^2 以上 $0.36/R\text{ cm}^2$ 以下、銅では 0.008 cm^2 以上 $0.18/R\text{ cm}^2$ 以下、ニッケルでは 0.008 cm^2 以上 $0.14/R\text{ cm}^2$ 以下とすればよい。

【0045】 なお、本発明に限らず、1本の電池内において、各タブ5に抵抗値のばらつきがある場合には、各タブ5に流れる電流値に差が生じて最初に抵抗値の小さいタブ5に大きな電流が流れてタブ5が溶断し、この結果、電流路が減少して他のタブ5に電流が集中することとなるので、連鎖的にタブ5の溶断が起こるようになる。このような連鎖的なタブ5の溶断を回避するため、タブ5のそれぞれの抵抗値は、平均値の $\pm 20\%$ 以内のばらつきの範囲に納められていることが好ましい。

【0046】 たとえば、タブ5の抵抗値のばらつきを小さくするためには、それぞれのタブ5の形状にばらつきがないことが好ましいことは言うまでもないが、さらに、タブ5の電極板と接続されない側の端部が、圧着もしくは溶接もしくはハトメにより接続されていると、1本の電池におけるタブ5の抵抗のばらつき低減することができ、好ましい。このような接続方法にあっては、アルミニウム製タブ（以下、「Alタブ」と記す。）では表面に形成されたアルミナ被膜が、銅製タブ（以下、「Cuタブ」と記す。）では酸化銅被膜がそれぞれ破壊されてタブ5どうしの接触抵抗が低減され、タブ5本来の金属部分による接続が可能となり、抵抗値のばらつきが抑制されるものと考えられる。

【0047】 上述した本発明のリチウム二次電池の特徴は、電池容量が5 Ah以上のリチウム二次電池に好適に採用され、また、リチウム二次電池は、電気自動車（EV）用もしくはハイブリッド電気自動車（HEV）用として好適に用いられる。

以上、捲回型内部電極体1を用いた場合を例に本発明の実施の形態を説明してきたが、積層型内部電極体7を用いた場合にも、上述した条件が適用可能であることは明らかである。

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明が上述した実施の形態および以下の実施例に限定されるものでないことはいうまでもない。

【0048】

【実施例】 （タブの抵抗値および耐電流値の測定）

タブの材質および断面積とそのタブが溶断しない電流値を調べるために、幅が10 mm、長さが50 mmで厚さの異なる種々の材質のタブについて、その両端を把持して定電流電源を用いて、所定の電流を流し、2分間通電した時点で溶断の有無を調べた。表1に試験条件および結果を記す。

【0049】

【表1】

試料番号	材 質	厚さ(μm)	電流値(A)	タブの溶断の有無
1	アルミニウム	20	25	無
2		20	30	有
3		50	50	無
4		50	60	無
5		50	70	有
6	銅	10	25	無
7		10	30	有
8		20	40	無
9		20	50	有
10		30	50	無
11		30	60	無
12		30	70	有

【0050】 表1に示す結果より、100Aでタブが溶断しないためには、タブがアルミニウム製の場合、厚さ20 μ mで4枚（総断面積：0.008 cm^2 ）、厚さ50 μ mで約1.7枚（総断面積：0.0085 cm^2 ）が必要となることがわかる。したがって、Alタブの場合、総断面積が0.009 cm^2 以上であれば100Aの電流で溶断されないこととなる。

【0051】 同様に、タブが銅製の場合、厚さ10 μ mで4枚（総断面積：0.004 cm^2 ）、厚さ20 μ mで2.5枚（総断面積：0.005 cm^2 ）、厚さ30 μ mで1.7枚（総断面積：0.005 cm^2 ）が必要となることがわかる。したがって、Cuタブの場合、総断面積が0.005 cm^2 以上であれば100Aの電流で溶断されないこととなる。なお、ニッケル製タブ（以下、「Niタブ」と記す。）についても上記と同様の実験を行ったところ、100Aの電流で溶断しない総断面積は、0.004 cm^2 以上であった。

【0052】 一方、タブの1枚の抵抗値を測定したところ、その平均値は厚さ20 μ mのAlタブ（断面積：0.002 cm^2 ）で7 $\text{m}\Omega$ 、厚さ10 μ mのCuタブ（断面積：0.001 cm^2 ）で8 $\text{m}\Omega$ 、厚さ10 μ mのNiタブ（断面積：0.001 cm^2 ）で8 $\text{m}\Omega$ であった。したがって、内部抵抗低減の点からタブの抵抗値を1 $\text{m}\Omega$ 以下に抑えるためには、厚さ20 μ mのAlタブでは7枚、すなわち総断面積では0.014 cm^2 以上、厚さ10 μ mのCuタブもしくはNiタブでは8枚、すなわち総断面積では0.008 cm^2 以上であればよい。材質を変えずに厚さの異なるタブを用いる場合には、このような所定の総断面積を有するように、厚さに応じて使用する枚数を設定すればよい。

【0053】 なお、EVもしくはHEV用電池においては、200Aに近い電流値が流れることも想定されるが、タブの抵抗を1 $\text{m}\Omega$ 以下とするこのような総断面積は、前述した100Aで溶断しない総断面積の約2倍であることから、約200Aの電流に耐えることができることがわかる。

【0054】 （電池の作製と通電試験）

次に、図4に示した構造を有する実施例および比較例に係る電池を以下の方法にて作製した。まず、 LiMn_2O_4 粉体を正極活物質として、これに導電性を付与するためのアセチレンブラックを添加し、さらに、バインダおよび溶媒を混合

してペーストを作製し、このペーストを厚さ $25\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗布して、捲回方向長さ 3600mm ×幅 200mm の電極面形状を有する正極板2を作製した。一方、高黒鉛化炭素粉末を負極活物質として、これにバインダ、溶媒を混合してペーストを作製し、厚さ $20\mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布し、捲回方向長さ 4000mm ×幅 200mm の電極面形状を有する負極板3を作製した。

【0055】 続いて、作製した正極板2と負極板3とを、幅 220mm のポリプロピレン製セパレータ4を用いて絶縁しながら捲回しつつ、同時に、幅 10mm 、長さ 50mm 、厚さ $20\mu\text{m}$ のAlタブおよび幅 10mm 、長さ 50mm 、厚さ $10\mu\text{m}$ のCuタブを、表2に示す枚数ほど内部電極体1の径方向にほぼ直線上に並び、かつ、各電極板2・3を展開したときに等間隔に配設されるように、しかも、内部電極体1の一端に一方の電極が形成されるように、電極板2・3のそれぞれに超音波溶接により取り付け付けた。

【0056】

【表2】

	A1 タブ数	Cu タブ数	電流取出端子 との接続方法	100A 通電結果	200A 通電結果
実施例	10	10	リベット圧着	溶断無し	溶断無し
比較例1	2	2	リベット圧着	溶断有り	試験不可
比較例2	10	10	ネジ止め	溶断無し	溶断有り

【0057】 次に、実施例および比較例1に係る電池においては、作製した内部電極体1をアルミニウム製の電池ケース11に嵌挿し、タブ5を正負各電極ごとに図7に示すようにして、 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力にて電流取出端子たるリベット13に圧着し、負極側のリベット13に銅製の負極蓋14を、正極側のリベット13にアルミニウム製の正極蓋12をそれぞれ取り付け付けて、まず、電池ケース11の負極側を封止した後、開口した正極側からECとDECの混合溶媒に電解質 LiPF_6 を $1\text{mol}\%$ 濃度となるように溶解した電解液を注入し、その後正極側を密封した。

【0058】 一方、比較例2に係る電池においては、図8に示すように、ボルト24とナット25からなる電流取出端子を用いてタブ5をこのボルト24とナット25の間に挟み込んで固定した。その他の条件は、実施例に係る電池と同じとした。こうして作製した実施例および比較例に係る電池の初期容量は、いずれも25Ahであった。

【0059】 なお、実施例および比較例1、2の電池の作製に当たって、予めタブ5と電流取出部材との接続方法の違いによって生ずるタブ5の抵抗ばらつき（抵抗分布）を、実施例および比較例1の場合にあっては、図9に示すように、1Aの電流を各タブ5およびリベット13に導通する外部端子18に流したときの電圧を測定することで調べた。また、比較例2の場合においてもタブ5とボルト24との間において、同様の方法によりタブ5の抵抗のばらつきを測定した。その結果、実施例および比較例1では、タブ5の抵抗値のばらつきは、平均値の±20%以内に納まっていたのに対し、比較例2の場合には平均値の±20%以内に納まらない、より大きなばらつきを有していた。

【0060】 続いて、作製した電池に100Aおよび200Aの電流を放電することにより電池の作動試験を行った。結果を表2に並記する。実施例の電池においては、タブ5の溶断は観察されず、100A、200Aのいずれの電流値においても正常に作動した。しかし、比較例1の電池においては、100Aの放電においてもタブ5が溶断し、電池が正常に作動しなかった。一方、比較例2の電池では、100Aの放電では問題は生じなかったが、200Aの放電でタブ5が溶断した。

【0061】 比較例2の電池は、タブ5の総断面積は実施例と同じであるが、タブ5の電流取出端子との接続方法が異なる。アルミニウム箔や銅箔には、表面に酸化被膜が形成されやすく、このため比較例2では実施例の場合と比較して圧着圧力が小さいために酸化被膜の影響を受け、タブ5の接続状態に斑が生じて各タブ5の抵抗値にばらつきが生じた結果、あるタブ5に電流集中が起こって溶断し、さらにこの溶断による電流路の減少に起因して連鎖的にタブ5の溶断が起こったものと考えられる。この結果、タブ5のそれぞれの抵抗値のばらつきは、平均値の±20%以内であると好ましいことがわかる。

【0062】 (外部短絡試験)

次に、上記実施例と同じ構造を有し、タブ5の断面積を十分に大きくした電池を複数個ほど作製し、外部短絡試験を行った。このとき、外部短絡回路の抵抗値(以下、「外部回路抵抗」と記す。)を内部抵抗に相応して変化させた。その結果、外部回路抵抗を内部抵抗の1.5倍とした場合には、短絡後通常放電と同様に安全弁は作動しなかった。また、外部回路抵抗を内部抵抗の1倍とした場合には、短絡後に安全弁が作動したが、電池の破裂や発火は認められなかった。これに対し、外部回路抵抗を内部抵抗の0.1倍とした場合には、短絡後に安全弁が作動したにもかかわらず、安全弁以外の部位に亀裂の発生が確認された。

【0063】 外部短絡試験においては、このように外部回路抵抗によって電池の挙動が異なることから、タブを電流ヒューズとして兼用させるためには、この試験結果を考慮し、特に外部回路抵抗が内部抵抗の0.1倍以下を想定して電流ヒューズの電流遮断値を設計することが好ましい。たとえば、電池が満充電の状態において、電圧が4V、電流容量が25Ah、内部抵抗が5mΩである場合には、約800Aの短絡電流が流れることになるので、800Aの電流でタブが溶断するためには、前述したタブの溶断試験の結果から、Alタブでは総断面積を電流値が100Aの場合の8倍の 0.064 cm^2 以下とすればよく、同様に、Cuタブでは 0.040 cm^2 以下、Niタブでは 0.032 cm^2 以下とすればよいこととなる。

【0064】 そこで、次に、Alタブの総断面積が 0.06 cm^2 でCuタブの総断面積が 0.035 cm^2 の電池と、Alタブの総断面積が 0.1 cm^2 でCuタブの総断面積が 0.05 cm^2 の電池をそれぞれ作製し、外部短絡抵抗を内部抵抗の0.1倍として外部短絡試験を行った。その結果、Alタブの総断面積が 0.06 cm^2 のものでは、短絡直後にAlタブ、Cuタブが溶断し、電流、電圧ともに0となったが、一方のAlタブの総断面積が 0.1 cm^2 のものでは、短絡後に安全弁が作動し、安全弁以外の部位に亀裂が発生していることが確認された。

【0065】 次に、上述した電池の作製方法と同様の方法により、電極板の面積や幅等を変化させて、電池容量と内部抵抗の異なった種々の電池を、Alタブ

、Cuタブ、Niタブを用いることで作製し、外部短絡試験を行った。その結果、内部抵抗を R ($m\Omega$) とすると、Alタブでは $0.36/R$ (cm^2) 以下とすれば、外部短絡回路が内部抵抗の0.1倍のときに電流ヒューズとしてはたつき、SBAガイドラインを満足することが明らかとなった。同様に、Cuタブでは $0.18/R$ (cm^2) 以下、Niタブでは $0.14/R$ (cm^2) 以下とすればよいことが明らかとなった。

【0066】 さらに、外部回路抵抗が内部抵抗の1倍の外部短絡時にも安全弁が作動することなく、安全に電池反応が停止することが好ましい。そこで、先の外部短絡試験と同様に、電流容量が25Ah、内部抵抗が $5m\Omega$ の電池を用いて、Alタブの総断面積が $0.18/R$ より小さい $0.03cm^2$ の電池と、 $0.18/R$ よりも大きい $0.05cm^2$ の電池とを作製して、外部短絡試験を行った。その結果、Alタブの総断面積が $0.03cm^2$ の電池においては、短絡後、通常放電と同様に安全弁は作動しなかったが、Alタブの総断面積が $0.05cm^2$ の電池においては、短絡後に安全弁が作動した。但し、この場合であっても、安全弁以外の部位での電池の破裂や発火は発生しなかった。

【0067】 以上の結果より、Alタブの総断面積を $0.18/Rcm^2$ 以下とすれば、外部回路抵抗が内部抵抗の1倍であるような外部短絡時においても安全弁が作動せず、好ましいことがわかった。同様に、Cuタブについては、総断面積を $0.09/Rcm^2$ 以下、Niタブについては $0.07/Rcm^2$ 以下とすればよいことが明らかとなった。

【0068】

【発明の効果】 上述の通り、本発明のリチウム二次電池によれば、タブの総断面積が適切な範囲に設定されているため、使用電流範囲においてタブが溶断することなく、しかも出力ロスの低減とエネルギー密度の向上が図られるという優れた効果を奏し、一方、タブを電流ヒューズとして電池に組み込むことで、安全性の確保と安全性の向上が図られるという優れた効果を奏する。また、これらの特徴を同時に兼ね備えることでより信頼性に優れる電池が提供されるという顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 捲回型内部電極体の構造を示す斜視図である。

【図 2】 捲回型内部電極体における正負各電極板を展開した状態を示す平面図である。

【図 3】 積層型内部電極体の構造の一実施形態を示す斜視図である。

【図 4】 捲回型内部電極体を用いたリチウム二次電池の一実施形態を示す断面図である。

【図 5】 電極板へのタブの取付部分の拡大断面図である。

【図 6】 本発明のリチウム二次電池に好適に用いられるタブの形状の一実施形態を示す平面図である。

【図 7】 タブのリベットへの圧着方法を示す説明図である。

【図 8】 タブのネジ止めの方法を示す説明図である。

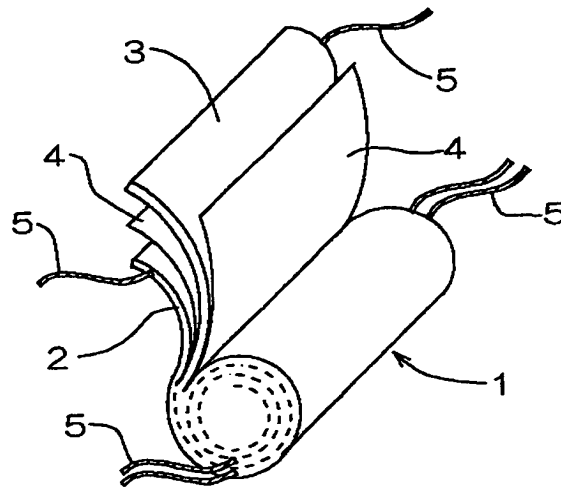
【図 9】 タブの抵抗ばらつきを測定するための方法を示す説明図である。

【符号の説明】

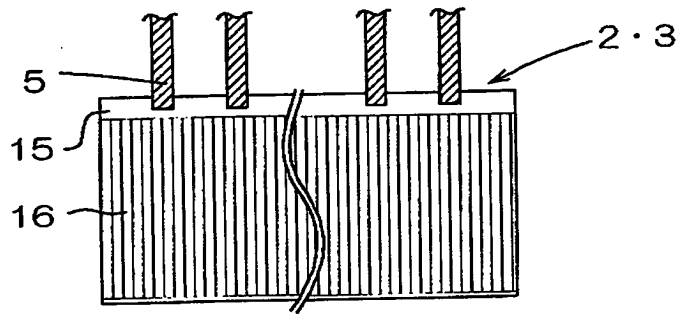
1…内部電極体、2…正極板、3…負極板、4…セパレータ、5…タブ、6…タブ、7…内部電極体、8…正極板、9…負極板、10…セパレータ、11…電池ケース、12…正極蓋、13…リベット、14…負極蓋、15…金属箔、16…電極活物質層、17…絶縁シート、18…外部端子、19…V溝、20…封止材、21…くびれ部、24…ボルト、25…ナット。

【書類名】 図面

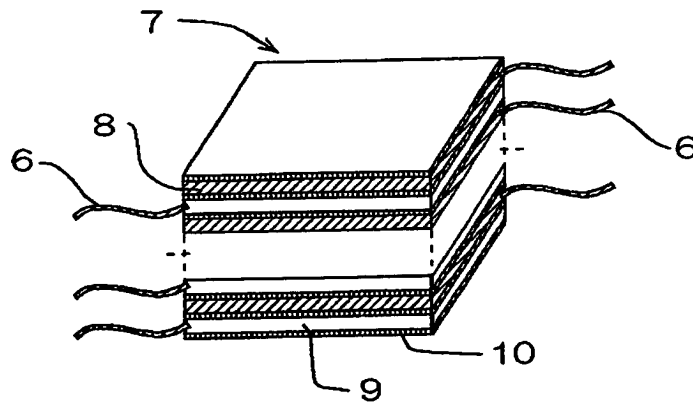
【図 1】



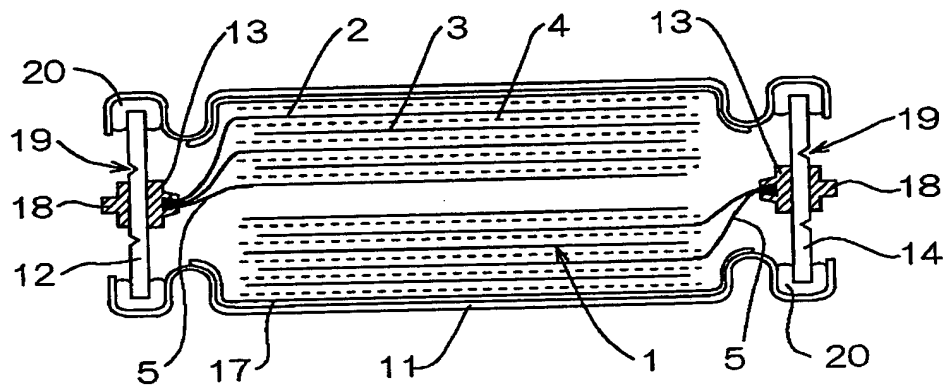
【図 2】



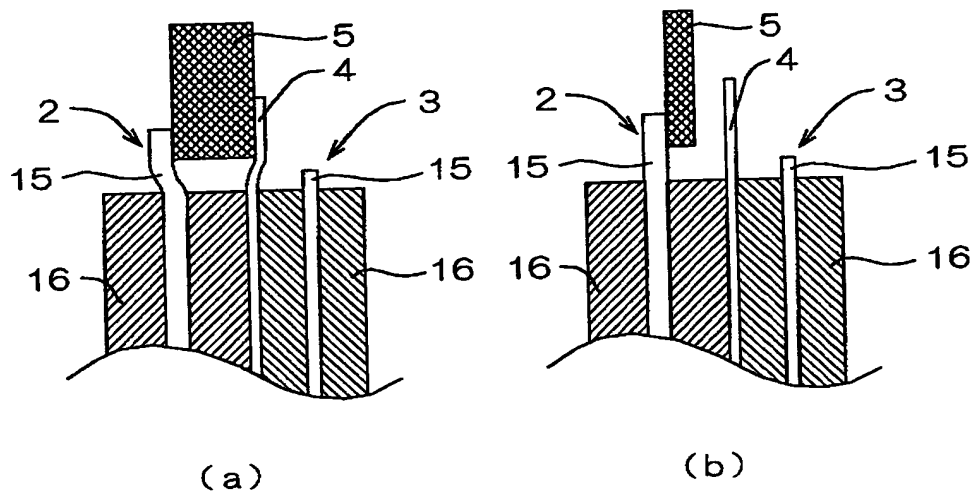
【図 3】



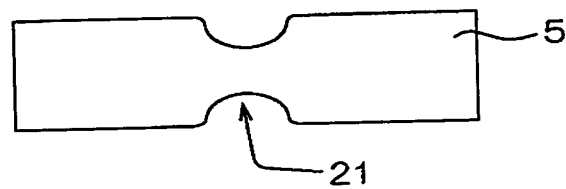
【図4】



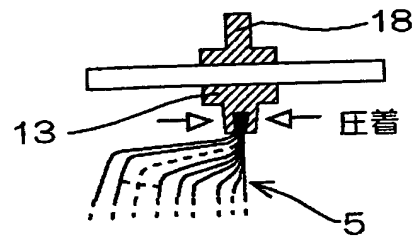
【図5】



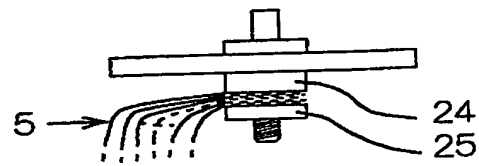
【図6】



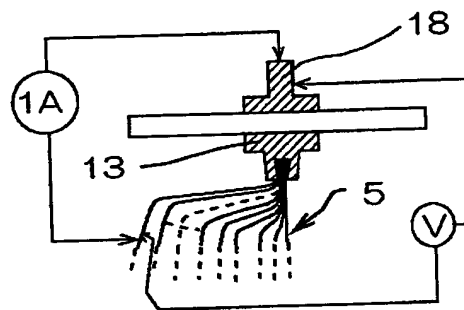
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 サイクル充放電特性に優れ、かつ、外部短絡等により過電流が発生した場合にも、電池が爆発、発火することのないように電流遮断が行われて安全性が確保される、特に電気自動車等のモータ駆動用として好適に用いられるリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極板 2 と負極板 3 とがセパレータ 4 を介して直接に接触しないように捲回もしくは積層されてなる内部電極体 1 および有機電解液を用いたリチウム二次電池である。リチウム二次電池に少なくとも 100 A の電流が流れた場合に、正負各電極板 2・3 に接続される少なくとも複数の集電用のタブ 5 のそれぞれが溶断することのないように、タブ 5 の総断面積をタブ 5 に使用される材質に応じて一定面積以上とした。

【選択図】 図 4

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000004064

【住所又は居所】

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

【氏名又は名称】

日本碍子株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100088616

【住所又は居所】

東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星
タワービル3階 渡邊一平国際特許事務所

【氏名又は名称】

渡邊 一平

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[000004064]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
氏 名	日本碍子株式会社



Creation date: 22-08-2003

Indexing Officer: SMITRADARMBIDHAKS - SUPAWAN MITRADARMBIDHAKS

Team: OIPEBackFileIndexing

Dossier: 09323628

Legal Date: 25-08-2000

No.	Dccode	Number of pages
1	LET.	2
2	PA.	1

Total number of pages: 3

Remarks:

Order of re-scan issued on